

М. Ю. Дзюба¹, С. В. Першина², С. Г. Власова¹

¹Уральский федеральный университет, ²Институт
высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург
dzuba.mari@yandex.ru

ВЫСОКОПРОВОДЯЩАЯ СТЕКЛОКЕРАМИКА $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$: ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

В работе исследованы твердые электролиты со структурой NASICON состава $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, полученные методом направленной кристаллизации стекла. Изучено влияние температуры кристаллизации исходного стеклообразного электролита на электропроводность стеклокерамики $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$. Установлено, что проводимость стеклокерамики $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, закристаллизованной при 820 °С, составляет $3,94 \cdot 10^{-4}$ См/см при 25 °С.

Ключевые слова: возобновляемая энергетика; полностью твердофазные источники тока; твердый электролит; структура NASICON; литий-ионная проводимость.

M. Yu. Dzyuba¹, S. V. Pershina², S. G. Vlasova¹

¹Ural Federal University, ²Institute of High-Temperature Electrochemistry
UB RAS, Yekaterinburg

HIGH CONDUCTING $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ GLASS-CERAMICS: PREPARATION AND RESEARCH OF ELECTRIC PROPERTIES

In this work, solid electrolytes with a NASICON structure of composition $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, obtained by the method of directional crystallization of glass, were investigated. The influence of the crystallization temperature of the initial glassy electrolyte on the electrical conductivity of glass-ceramics $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ was studied. The conductivity of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ glass-ceramics sintered at 820 °C is $3,94 \cdot 10^{-4}$ S/cm at 25 °C.

Keywords: *renewable energy; all-solid-state battery; solid electrolyte; NASICON structure; electrical conductivity.*

Сегодня литий-ионные аккумуляторы являются самыми популярными системами хранения энергии для широкого спектра портативных электронных устройств. Они также наиболее перспективны для крупномасштабных приложений, включая устройства хранения естественной энергии от солнца и ветра, а также для электромобилей и гибридных автомобилей [1, 2]. Однако, по-прежнему, существует проблема безопасности коммерческих литий-ионных аккумуляторов из-за использования легковоспламеняющихся жидких электролитов. В этом контексте все полностью твердофазные аккумуляторы, в конструкции которых электролит представляет собой твердое тело, могут решить проблемы безопасности. Среди большого разнообразия оксидных твердых проводников, предъявляемым требованиям удовлетворяет проводник со структурой NASICON состава $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ [2]. Стоит отметить, что величина проводимости данного электролита существенным образом зависит от условий его получения. Так, общая электропроводность при комнатной температуре керамики $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ полученной по твердофазной методике, составляет $3,5 \cdot 10^{-5}$ См/см [3], по золь-гель синтезу – $1,8 \cdot 10^{-4}$ [4], методом направленной кристаллизации стекла – $4 \cdot 10^{-4}$ [5].

В данной работе исследованы твердые электролиты со структурой NASICON состава $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, полученные методом направленной кристаллизации стекла. Стекло получали методом закаливания расплава. Исходными реактивами служили Li_2CO_3 (ч.д.а.), Al_2O_3 (ч.д.а.), GeO_2 (ч.д.а.) и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ч.д.а.). Их тщательно смешивали и ступенчато нагревали до 500 °С для удаления летучих компонентов, после чего реакционную смесь плавил в Pt тигле при 1450 °С в течение 1 ч. Закалка расплава осуществлялась между предварительно подогретыми стальными пластинами. В результате получались плоско-параллельные прозрачные пластинки. Отжиг образцов проводили при 500 °С в течение 30 мин для снятия

микронапряжений. Образцы шлифовали с двух сторон и затем кристаллизовали при разных температурах (750, 800, 820 и 850 °С) в течение 8 ч в муфельной печи со скоростью 3 °С/мин.

Изучено влияние температуры кристаллизации исходного стеклообразного электролита на электропроводность стеклокерамики $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$. Температурные зависимости общей электропроводности полученных проводников приведены на рис. 1.

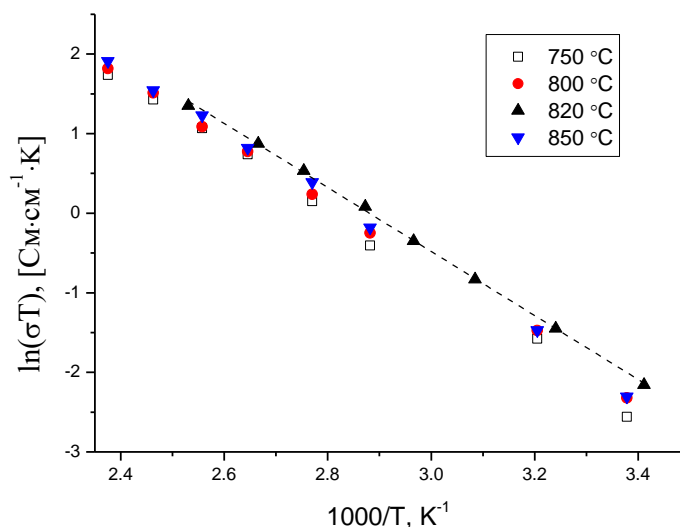


Рис. 1. Температурные зависимости общей электропроводности стеклокерамики $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, закристаллизованной при разных температурах, в координатах Аррениуса

Установлено, что оптимальная температура кристаллизации для получения наиболее высокопроводящего электролита (0,4 мСм/см при комнатной температуре) составляет 820 °С. Отжиг при более высокой температуре способствует появлению микротрещин, оказывающих негативное влияние на литий-ионную проводимость твердого электролита. Полученные в данной работе твердые электролиты обладают более низкой пористостью со значительно меньшими трудо- и энергозатратами по сравнению с другими методами синтеза.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-00099).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Lee H., Yanilmaz M., Toprakci O., Fu K., Zhang X. A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries // *Energy Environ. Sci.* 2014. Vol. 7. P. 3857–3886.
2. Meesala Y., Jena A., Chang H. et al. Recent advancements in Li-ion conductors for all-solid-state li-ion batteries // *ACS Energy Lett.* 2017. Vol. 2. P. 2734–2751.
3. Li S.-C., Cai J.-Y., Lin Z. X. Phase relationships and electrical conductivity of $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Cr}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$ systems // *Solid State Ionics.* 1988. Vol. 28–30. P. 1265–1270.
4. Kotobuki M., Koishi M. Sol-gel synthesis of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte // *Ceramics International.* 2015. Vol. 41. P. 8562–8567.
5. Fu J. Superionic conductivity of glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ // *Solid State Ionics.* 1997. Vol. 104. P. 191–194.